

PAT-NO: JP02000110551A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000110551 A

TITLE: EXHAUST GAS PURIFIER

PUBN-DATE: April 18, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KANEKO, KATSUNORI	N/A
ANDO, HIROMITSU	N/A
OKADA, KOJIRO	N/A
YAMADA, NAOHITO	N/A
TANADA, HIROSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI MOTORS CORP	N/A

APPL-NO: JP10284349

APPL-DATE: October 6, 1998

INT-CL (IPC): F01N003/08, B01D053/94, B01J023/54, F01N003/10, F01N003/24, F01N003/28, F02D041/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To certainly restrain lowering of purifying efficiency of a catalyser for exhaust gas purification by preventing poisoning by a sulfur component in fuel and lubricating oil.

SOLUTION: A catalyser 6 for exhaust gas purification arranged in an exhaust gas passage in a lean-burn internal combustion engine is constituted by holding precious metal and a first occuluded material on a first porous carrier, constituted by holding an NOX occuluded layer 6b capable of occuluding NOX and a second occuluded material applied on the NOX occuluded layer 6b and larger in electronegativity than precious metal and the first occuluded material on a second porous carrier and has a sulfur occuluded layer 6c capable of occuluding a sulfur component.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-110551
(P2000-110551A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト (参考)
F 0 1 N 3/08		F 0 1 N 3/08	A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		B 0 1 J 23/54	Z A B A 3 G 3 0 1
B 0 1 J 23/54	Z A B	F 0 1 N 3/10	A 4 D 0 4 8
F 0 1 N 3/10		3/24	E
3/24			B

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-284349

(22) 出願日 平成10年10月6日 (1998. 10. 6)

(71) 出願人 000006286

三菱自動車工業株式会社
東京都港区芝五丁目33番8号

(72) 発明者 金子 勝典

東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内

(72) 発明者 安東 弘光

東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内

(74) 代理人 100092978

弁理士 真田 有

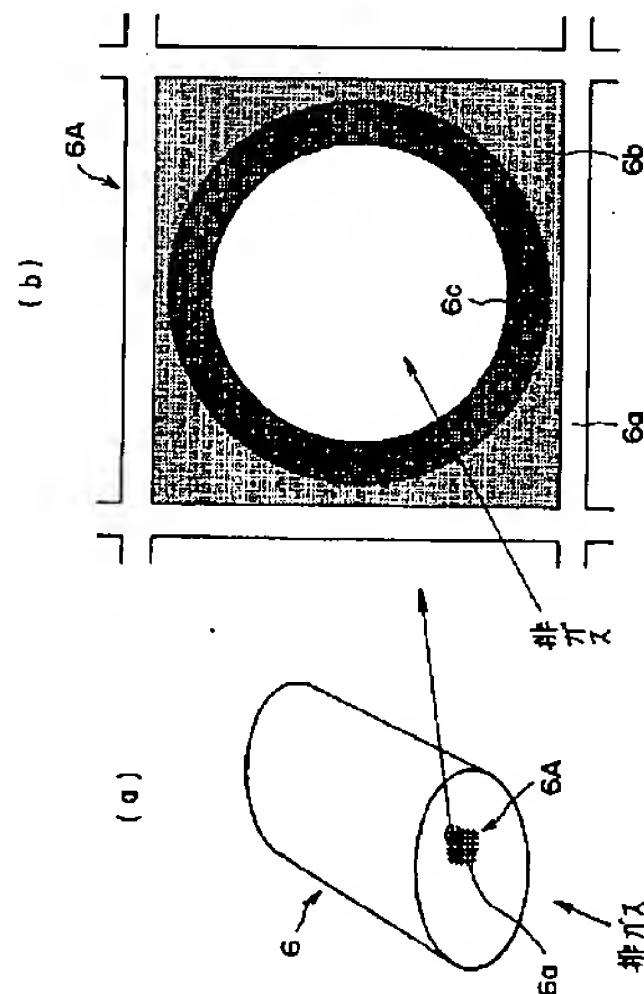
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 排ガス浄化装置に関し、燃料や潤滑油中のイ
オウ成分による被毒を防止して排ガス浄化用触媒の浄化
効率の低下を確実に抑制できるようにする。

【解決手段】 希薄燃焼内燃機関の排気通路内に配設さ
れた排ガス浄化用触媒6が、第1多孔質担体に貴金属及
び第1吸蔵材を担持して構成され、NO_x を吸蔵しうる
NO_x 吸蔵層6bと、NO_x 吸蔵層6b上に被覆され、
第2多孔質担体に貴金属及び第1吸蔵材よりも電気陰性
度の大きい第2吸蔵材を担持して構成され、イオウ成分
を吸蔵しうるイオウ吸蔵層6cとを有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 希薄燃焼内燃機関の排気通路内に配設された排ガス浄化用触媒を備え、
該排ガス浄化用触媒が、第1多孔質担体に貴金属及び第1吸蔵材を担持して構成され、NO_xを吸蔵しうるNO_x吸蔵層と、

該NO_x吸蔵層上に被覆され、第2多孔質担体に貴金属及び該第1吸蔵材よりも電気陰性度の大きい第2吸蔵材を担持して構成され、イオウ成分を吸蔵しうるイオウ吸蔵層とを有することを特徴とする、排ガス浄化装置。

【請求項2】 該排ガス浄化用触媒の上流の該排気通路内に設けられ、排ガス中のイオウ成分を吸蔵しうるイオウ吸蔵材と、

排ガス空燃比を調整して該排気通路内を還元雰囲気とすることで該イオウ吸蔵材又は該排ガス浄化用触媒に吸蔵された該イオウ成分を脱離、還元する再生手段とを備え、

該再生手段が、該排ガス浄化用触媒から該イオウ成分を脱離、還元する場合には該イオウ吸蔵材から該イオウ成分を脱離、還元する場合に比して排ガス空燃比をリーン側に設定することを特徴とする、請求項1記載の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内燃機関の排気通路内に設けられ、排ガス中の有害成分、特に、NO_xを浄化する、排ガス浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リーン空燃比による運転を行なえるようにして、燃費の向上を図れるようにした希薄燃焼内燃機関が実用化されている。しかしながら、この種の内燃機関ではリーン空燃比での運転が行なわれるため、従来の三元触媒ではその浄化特性から十分に排ガス中のNO_xを浄化することができなかった。

【0003】そこで、リーン空燃比による運転時においても排ガス中のNO_xを浄化できるようにリーンNO_x触媒（以下、NO_x触媒という）が開発されている。このNO_x触媒として、排気通路内が酸素過剰雰囲気の場合に排ガス中のNO_xを触媒上に吸蔵し、酸素濃度低下雰囲気（還元雰囲気）において吸蔵されたNO_xを脱離、還元する吸蔵型NO_x触媒がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、吸蔵型NO_x触媒では、排ガス中のNO_xを吸蔵する際、燃料や潤滑油中に存在するイオウ成分が吸蔵型NO_x触媒上に吸蔵されてしまい、NO_x触媒の浄化効率を低下させる（S被毒）という課題がある。このような課題を解決すべく、特許第2605559号公報に開示されているように、吸蔵型NO_x触媒の上流にイオウ成分を吸蔵するイオウ吸蔵材を配設することが提案されている。

【0005】しかしながら、上述したイオウ吸蔵材も吸蔵型NO_x触媒と同様に、吸蔵能力には限界があり、上記公報に開示された通り、ある程度イオウ成分が吸蔵された場合には、イオウ吸蔵材を高温化し、且つ排ガス空燃比をリッチ化し、イオウ吸蔵材の周囲を還元雰囲気とすることでイオウ吸蔵材からイオウ成分を脱離、還元させる必要がある。

【0006】このとき、イオウ吸蔵材から脱離されたイオウ成分は完全には還元されず、SO₂又はSO₃という状態で吸蔵型NO_x触媒上に流れ、折角吸蔵型NO_x触媒の浄化効率が低下しないようにイオウ吸蔵材で吸蔵したイオウ成分が吸蔵型NO_x触媒に吸蔵されてしまうことになる。このため、イオウ吸蔵材を備えない場合よりも触媒の浄化効率の低下度合は緩慢となるものの、やはりNO_x触媒の浄化効率を低下させることになるため、イオウ成分の吸蔵によるNO_x触媒の浄化効率の低下を確実に抑制することはできないという課題がある。

【0007】本発明は、このような課題に鑑み創案されたもので、燃料や潤滑油中のイオウ成分を吸蔵することによる排ガス浄化用触媒の被毒を防止して、排ガス浄化用触媒の浄化効率の低下を確実に抑制できるようにした、排ガス浄化装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】このため、請求項1記載の本発明の排ガス浄化装置は、希薄燃焼内燃機関の排気通路内に配設された排ガス浄化用触媒を備える。排ガス浄化用触媒が、NO_xを吸蔵しうるNO_x吸蔵層とイオウ成分を吸蔵しうるイオウ吸蔵層とを有する。このうち、NO_x吸蔵層は、第1多孔質担体に貴金属及び第1吸蔵材を担持するものとして構成される。また、イオウ吸蔵層は、NO_x吸蔵層上に被覆され、第2多孔質担体に貴金属及び第1吸蔵材よりも電気陰性度の大きい第2吸蔵材を担持するものとして構成される。

【0009】これにより、イオウ成分を吸蔵することによるNO_x触媒の浄化効率の低下を2層構造の触媒構造を通じて抑制できることになる。また、イオウ吸蔵層がNO_x吸蔵層の第1吸蔵材よりも電気陰性度の大きい第2吸蔵材を担持するものとして構成され、イオウ吸蔵層に形成される第2吸蔵材の硫酸塩の結合力が第1吸蔵材の硫酸塩の結合力よりも弱い場合、イオウ吸蔵層に吸蔵されたイオウ成分を容易に脱離、還元することができる。

【0010】請求項2記載の本発明の排ガス浄化装置には、排ガス浄化用触媒の上流の排気通路内に排ガス中のイオウ成分を吸蔵しうるイオウ吸蔵材が設けられる。また、排ガス空燃比を調整して排気通路内を還元雰囲気とすることでイオウ吸蔵材又は排ガス浄化用触媒に吸蔵されたイオウ成分を脱離、還元する再生手段が備えられる。そして、再生手段が、排ガス浄化用触媒からイオウ成分を脱離、還元する場合には、イオウ吸蔵材からイオ

ウ成分を脱離、還元する場合に比して排ガス空燃比をリーン側に設定する。

【0011】これにより、燃費の悪化を抑制でき、且つイオウ吸蔵材からイオウ成分を脱離させる場合に脱離されたイオウ成分がイオウ吸蔵材の下流側に設けられた排ガス浄化用触媒に再度吸蔵してしまうのを確実に防止でき、高いNO_x 浄化効率を長期にわたって維持することができる。

【0012】

【発明の実施形態】以下、図面により、本発明の実施の形態について説明する。図1及び図2は、本発明の第1実施形態にかかる排ガス浄化装置を示すもので、これらの図1及び図2を参照しながら第1実施形態について説明する。本実施形態にかかる排ガス浄化装置を備える内燃機関は、図2に示すように構成されており、吸気、圧縮、膨張、排気の各行程を一作動サイクル中にそなえる4サイクルエンジンの希薄燃焼内燃機関であって、火花点火式で、且つ、燃焼室内に燃料を直接噴射する筒内噴射型内燃機関（筒内噴射エンジン）として構成される。

【0013】燃焼室1には、吸気通路2および排気通路3が連通しうるように接続されており、吸気通路2と燃焼室1とは吸気弁4によって開閉制御されるとともに、排気通路3と燃焼室1とは排気弁5によって開閉制御されるようになっている。また、吸気通路2には、図示しないエアクリーナ及びスロットル弁が設けられており、排気通路3には、排ガス浄化用触媒6および図示しないマフラ（消音器）が設けられている。なお、排ガス浄化用触媒6の詳細については後述する。

【0014】また、インジェクタ（燃料噴射弁）8は、気筒内の燃焼室1へ向けて燃料を直接噴射すべく、その開口を燃焼室1に臨ませるように配置されている。また、当然ながら、このインジェクタ8は各気筒毎に設けられており、例えば本実施形態のエンジンが直列4気筒エンジンであるとする、インジェクタ8は4個設けられることになる。

【0015】このような構成により、図示しないスロットル弁の開度に応じ図示しないエアクリーナを通じて吸入された空気が吸気弁4の開放により燃焼室1内に吸入され、この燃焼室1内で、吸入された空気と制御手段としての電子制御ユニット（ECU）20からの信号に基づいてインジェクタ8から直接噴射された燃料とが混合され、燃焼室1内で点火プラグ7を適宜のタイミングで点火させることにより燃焼せしめられて、エンジントルクを発生させたのち、排ガスが燃焼室1内から排気通路3へ排出され、排ガス浄化用触媒6で排ガス中のCO、HC、NO_x の3つの有害成分を浄化されてから、マフラで消音されて大気側へ放出されるようになっている。

【0016】また、このエンジンには種々のセンサが設けられており、センサからの検出信号がECU20へ送られるようになっている。例えば、排気通路3にはO₂

センサ9が設けられており、O₂ センサ9からの検出信号がECU20へ送られるようになっている。そして、ECU20では、O₂ センサ9からの検出情報等に基づいて、運転状態に応じて空燃比が理論空燃比となるようにストイキオフィードバック制御が行なわれるようになっている。

【0017】また、後述するリーンNO_x 触媒6Aの下流側部分にはNO_x センサ10が設けられており、NO_x センサ10からの検出信号がECU20へ送られるようになっている。本エンジンについてさらに説明すると、このエンジンは、吸気通路2から燃焼室1内に流入した吸気流が縦渦（逆タンプル流）を形成するように構成され、燃焼室1内で、吸気流がこのような縦渦流を形成するので、この縦渦流を利用しながら例えば燃焼室1の頂部中央に配設された点火プラグ7の近傍のみに少量の燃料を集めて、点火プラグ7から離隔した部分では極めてリーンな空燃比状態とすることができ、点火プラグ7の近傍のみを理論空燃比又はリッチな空燃比とすることで、安定した層状燃焼（層状超リーン燃焼）を実現しながら、燃料消費を抑制することができるものである。この場合の最適な燃料噴射のタイミングとしては、空気流動が弱く点火時まで燃料が拡散し過ぎない圧縮行程後期である。

【0018】また、このエンジンから高出力を得る場合には、インジェクタ8からの燃料が燃焼室1全体に均質化され、全燃焼室1内を理論空燃比やリーン空燃比の混合気状態にさせて予混合燃焼を行なえばよく、もちろん、理論空燃比による方がリーン空燃比によるよりも高出力が得られるが、これらの際にも、燃料の霧化及び気化が十分に行なわれるようなタイミングで燃料噴射を行なうことで、効率よく高出力を得ることができる。このような場合の最適な燃料噴射のタイミングとしては、吸気流を利用して燃料の霧化及び気化を促進できるように、吸気行程中には燃料噴射を終えるように設定する。

【0019】このため、本エンジンでは、燃料噴射の態様として、圧縮行程燃料噴射による層状燃焼によって燃料の極めて希薄な状態（即ち、空燃比が理論空燃比よりも極めて大）での運転（超リーン燃焼運転）を行なう圧縮リーン運転モードと、圧縮リーン運転モードほどではないが燃料の希薄な状態（即ち、空燃比が理論空燃比よりも大）で運転を行なう吸気リーン運転モードと、空燃比が理論空燃比となるようにO₂ センサ情報等に基づいてフィードバック制御を行なうストイキオ運転モード（ストイキオフィードバック運転モード）と、燃料の過濃な状態（即ち、空燃比が理論空燃比よりも小）での運転を行なうエンリッチ運転モード（オープンループモード）とが設けられている。

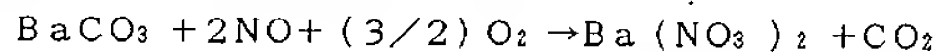
【0020】そして、このような各種の運転モードから一つのモードを選択してエンジンの運転を制御することになるが、この運転モード選択は、エンジンの回転数N

e及び負荷状態を示す有効圧力 P_e に基づきマップに応じて行なうようになっている。つまり、エンジンの回転数 N_e が低く負荷 P_e も小さい場合には、圧縮リーン運転モードが選択され、エンジンの回転数 N_e や負荷 P_e がこれよりも大きくなるのにしたがって、吸気リーン運転モード、ストイキオフィードバック運転モード、エンジンリッチオープンループモードが選択される。

【0021】次に、本実施形態にかかる排ガス浄化装置について説明する。本排ガス浄化装置は、図2に示すように、排ガス浄化用触媒6と、ECU20とを備えて構成される。ここで、排ガス浄化用触媒6は、リーン NO_x 触媒（以下、 NO_x 触媒という）6Aと三元触媒6Bとを備え、図1(a)、(b)に示すように、例えばセラミックスからなるモノリス型担体6aを用いて一体的に形成されている。なお、図1(a)、(b)では NO_x 触媒6Aのみを示している。

【0022】つまり、図2に示すように、理論空燃比下で排ガス中のCO、HC及び NO_x を浄化可能な三元機能を有する三元触媒6Bが設けられ、さらに、本エンジンが空燃比をリーンにしながら節約運転を行なえるエンジンであるため、リーン運転時に発生する排ガス中の NO_x を十分に浄化できるように、三元触媒6Bの上流側に三元機能を持たない NO_x 触媒6Aが設けられている。

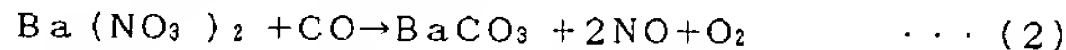
【0023】ここで、 NO_x 触媒6Aは、 NO_x を触媒上に吸蔵することにより排ガス中の NO_x を浄化するタイプのもの（吸蔵型リーン NO_x 触媒、トラップ型リーン NO_x 触媒）である。この NO_x 触媒6Aは、図1(b)に示すように、主に NO_x を吸蔵しうる NO_x 吸蔵層（ NO_x Trap層）6bと、 NO_x 吸蔵層6b上*



... (1)

一方、酸素濃度が低下した雰囲気（リッチ雰囲気）では、 NO_2 の生成量が低下し、逆方向の反応が進み、 NO_x 吸蔵層6bから NO_2 が脱離される。

【0028】つまり、 NO_x 吸蔵層6bに吸蔵している硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ と排ガス中のCOとが白*



... (2)

ただし、 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ （なお、NOの一部は、そのまま排出される。）このように、 NO_x 吸蔵層6bには、硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及び炭酸バリウム BaCO_3 が化学平衡の状態が存在し、 NO_x 吸蔵層6bの近傍の雰囲気に応じて各方向への反応が生じることになる。

【0029】そして、このようにして NO_x 吸蔵層6bから脱離された NO_2 は、三元触媒6B上で排ガス中の未燃HC、 H_2 、COにより還元され、 N_2 として排出される（ $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$ ）、（ $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ）。また、 SO_x 吸蔵層6cは、例えばアルミナ Al_2O_3 等からなる担体（第2多★50

*に被覆され、主に SO_x （イオウ成分）を吸蔵しうるイオウ吸蔵層としての SO_x 吸蔵層（ SO_x Trap層）6cとを備えて構成される。

【0024】このうち、 NO_x 吸蔵層6bは、例えばアルミナ Al_2O_3 等からなる担体（第1多孔質担体）に、例えば白金Pt、パラジウムPdのうち少なくとも1種の貴金属、及び、例えばバリウムBaやカリウムK等のアルカリ金属、アルカリ土類金属（第1吸蔵材）を担持したものと構成される。次に、このように構成される NO_x 吸蔵層6bによる NO_x の吸蔵、脱離機能について説明する。

【0025】なお、ここでは、アルミナ Al_2O_3 からなる担体に白金Pt及びバリウムBaを担持したものについて説明するが、他の担体に他の貴金属や金属を担持させた場合も同様である。酸素過剰雰囲気（リーン雰囲気）では、まず、 O_2 が白金Ptの表面に吸蔵され、排ガス中のNOが白金Ptの表面上で O_2 と反応して NO_2 となる（ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ ）。

【0026】一方、 NO_x 吸蔵層6bに担持されているバリウムBaの一部は O_2 と反応し、酸化バリウム BaO となって存在し、この酸化バリウム BaO は、さらに、排ガス中のCO等と反応して炭酸バリウム BaCO_3 となる。このような状況下で、生成された NO_2 の一部が白金Pt上でさらに酸化バリウム BaO 及びCOから生成された炭酸バリウム BaCO_3 と反応して硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ が生成され、 NO_x 触媒6Aに吸蔵される。

【0027】このような反応を化学反応式で示すと、以下の反応式(1)のようになる。

※金Ptの表面上で反応し、 NO_2 及び炭酸バリウム BaCO_3 が生成され、 NO_2 が NO_x 触媒6Aから脱離される。これを化学反応式で示すと、以下の反応式(2)のようになる。

★孔質担体）に、例えば白金Pt、ロジウムRhのうち少なくとも1種の貴金属、及び、例えばバリウムBaやカリウムK等のアルカリ金属、アルカリ土類金属（第1吸蔵材）よりも電気陰性度の大きい例えば銀Ag、亜鉛Zn、マンガンMn、セリウムCe、マグネシウムMg等の金属（第2吸蔵材）を担持したものと構成される。

【0030】このように、 NO_x 吸蔵層6b上に SO_x 吸蔵層6cを被覆しているのは、以下の理由による。つまり、 NO_x 吸蔵層6bでは、炭酸バリウム BaCO_3 及び硫酸バリウム BaSO_4 が化学平衡の状態が存在し、 NO_x 吸蔵層6bの近傍の雰囲気に応じて各方向へ

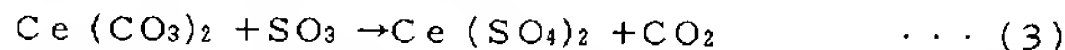
の反応が進み易くなる。即ち、排ガス空燃比が小さくなる程（即ち、空燃比がリッチになる程）、硫酸バリウム BaSO_4 が分解し易くなり、炭酸バリウム BaCO_3 が生成され易くなる。逆に、排ガス空燃比が大きくなる程（即ち、空燃比がリーンになる程）、炭酸バリウム BaCO_3 が分解し易くなり、硫酸バリウム BaSO_4 が生成され易くなる。

【0031】しかしながら、実際には硫酸バリウム BaSO_4 は分解しにくく、酸素濃度が低下しても（即ち、空燃比がリッチになっても）硫酸バリウム BaSO_4 の一部は分解されずに残ってしまう。これにより、使用されたバリウム Ba 分だけ硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ が生成されなくなり、 NO_x 吸蔵層6bによる NO_x の浄化能力が低下することになる（これを、S被毒という）。

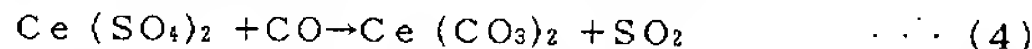
【0032】そこで、このような NO_x 吸蔵層6bの NO_x 浄化能力の低下を防止すべく、本実施形態では、図1(b)に示すように、 NO_x 吸蔵層6b上に SO_x 吸蔵層6cを被覆している。また、例えばバリウム Ba やカリウム K 等のアルカリ金属、アルカリ土類金属よりも電気陰性度の大きい例えば銀 Ag 、亜鉛 Zn 、マンガ Mn 、セリウム Ce 、マグネシウム Mg 等の金属を担持しているのは、以下の理由による。

【0033】一般に、金属の電気陰性度は、図7に示すように、元素周期表の周期や族によって異なり、化合物の結合力は化合物を構成する金属の電気陰性度の差により決まることになる。つまり、化合物を構成する金属の電気陰性度の差が大きい程、互いに引き付け合う力が強まり、化合物の結合力は強くなる。なお、図7では周期表で同じ族に属する元素を線で結んで示している。

【0034】このため、 SO_x 吸蔵層6cの吸蔵材として電気陰性度の大きい金属を採用すれば、排ガス中のイオウ成分の電気陰性度との差が小さくなり、これにより硫酸塩の結合力は弱くなるため、 SO_x 吸蔵層6cから*



一方、酸素濃度が低下した雰囲気（リッチ雰囲気）では、 SO_x 吸蔵層6cに吸蔵している硫酸セリウム $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の一部と排ガス中の CO とが白金Ptの触媒作用により、炭酸セリウム $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ 及び SO_2 が※



ところで、 NO_x 吸蔵層6bでは、 NO_x の吸蔵、脱離作用により NO_x を浄化するため、 NO_x が吸蔵したら、適宜脱離させる必要がある。また、 SO_x 吸蔵層6cでは、 SO_x の吸蔵、脱離作用により SO_x を浄化するため、 SO_x が吸蔵したら、適宜脱離させる必要がある。

【0039】このため、本実施形態にかかる排ガス浄化装置では、 NO_x 触媒6Aの NO_x 吸蔵層6bの NO_x 浄化効率が NO_x の吸蔵によって低下した場合や NO_x 触媒6Aの SO_x 吸蔵層6cに SO_x が吸蔵して NO_x ★50

* SO_x を脱離するのが容易となるからである。つまり、一般に、 SO_x 吸蔵層6cの吸蔵材として電気陰性度の小さい金属を採用した場合には排ガス中のイオウ成分の電気陰性度との差が大きくなり、硫酸塩の結合力が強くなるため、 SO_x 吸蔵層6cの周辺を高温にしなければ SO_x 吸蔵層6cから SO_x を脱離することができないが、 SO_x 吸蔵層6cの吸蔵材として電気陰性度の大きい金属を採用した場合には排ガス中のイオウ成分の電気陰性度との差が小さくなり、硫酸塩の結合力が弱くなるため、 SO_x 吸蔵層6cの周辺が低温であっても SO_x 吸蔵層6cから SO_x を脱離することができるため、 SO_x 吸蔵層6cからの SO_x の脱離が容易となるからである。

【0035】次に、このように構成される SO_x 吸蔵層6cにおける SO_x の吸蔵、脱離機能について説明する。なお、ここでは、アルミナ Al_2O_3 からなる担体に白金Pt及びセリウムCeを担持したものについて説明するが、他の担体に他の貴金属や金属を担持させた場合も同様である。

【0036】燃料や潤滑油中にはイオウ成分が含まれているため、 SO_x 吸蔵層6cは、酸素過剰雰囲気中で排ガス中の SO_x を吸蔵し、酸素濃度が低下すると吸蔵した SO_x の一部を脱離することになる。つまり、 SO_x 吸蔵層6cは、酸素過剰雰囲気（リーン雰囲気）では、 O_2 が白金Ptの表面に吸蔵し、燃料や潤滑油に含まれる硫黄成分が、燃焼後 SO_2 として排出され、この排ガス中に含まれる SO_2 が白金Ptの表面上で O_2 と反応して SO_3 となる（ $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ ）。

【0037】次いで、生成された SO_3 の一部が白金Ptを触媒として炭酸セリウム $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ と反応することによって硫酸セリウム $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ が生成され、 SO_x 吸蔵層6cに吸蔵される。これを化学反応式で示すと、以下の反応式(3)のようになる。

※生成され、 SO_2 が SO_x 吸蔵層6cから脱離される。これを化学反応式で示すと、以下の反応式(4)のようになる。

【0038】

★浄化効率が低下した場合に、吸蔵した NO_x や SO_x を脱離、還元させて NO_x 触媒6Aの NO_x 吸蔵層6bや SO_x 吸蔵層6cを再生するための制御を行なうようになっている。

【0040】そこで、ECU20には、 NO_x 触媒6Aから NO_x や SO_x を脱離、還元すべく、触媒周辺を還元雰囲気（酸素濃度の低下した雰囲気）とするために、排気通路3内の排ガス空燃比がリッチになるように通常運転時における主燃料噴射とは別に例えば膨張行程の中期以降又は排気行程に追加燃料噴射を行なわせる機能

(再生手段)が備えられている。

【0041】本実施形態では、ECU20の再生手段による制御によって、NO_xを脱離することができるとともに、SO_xを脱離することもできる。これは、SO_x吸蔵層6cが、例えばバリウムBa等のアルカリ金属により構成されるNO_x吸蔵層6bと異なり、例えばセリウムCe等の電気陰性度の大きい金属により構成されるためである。

【0042】つまり、SO_x吸蔵層6cを例えばバリウムBa等のアルカリ土類金属により構成すると、SO_x吸蔵層6cにはSO_xが硫酸バリウムBaSO₄として吸蔵され、この硫酸バリウムBaSO₄は結合力が強い
10 ため、SO_x吸蔵層6cを高温にしないとSO_xを脱離することができない。しかし、SO_x吸蔵層6cを例えばセリウムCe等のバリウムBaよりも電気陰性度の大きい金属により構成すれば、SO_x吸蔵層6cにはSO_xは硫酸セリウムCe(SO₄)₂として吸蔵され、この硫酸セリウムCe(SO₄)₂は結合力が弱い
20 ため(Ce(SO₄)₂<BaSO₄)、NO_x吸蔵層6bからNO_xを脱離させるのと同様に、触媒周辺が比較的低温(例えば、450℃)の状態であってもSO_x吸蔵層6cからSO_xを脱離することができることになるからである。

【0043】したがって、本実施形態にかかる排ガス浄化装置によれば、排ガス浄化用触媒6のNO_x触媒6AがNO_x吸蔵層6bとSO_x吸蔵層6cとの2層構造として
30 いるため、燃料や潤滑油中に含まれるイオウ成分によるNO_x触媒6AのS被毒を構造的に抑制することができ、これにより、NO_x触媒6Aの浄化効率の低下を確実に抑制できるという利点がある。

【0044】また、NO_x吸蔵層6bを被覆するSO_x吸蔵層6cの吸蔵材として電気陰性度の大きい吸蔵材が使用され、SO_x吸蔵層6cにイオウ成分が吸蔵されて形成される硫酸塩の結合力が弱くなるため、SO_x吸蔵層6cに吸蔵されたイオウ成分を容易に脱離、還元
40 することができるという利点もある。このため、例えば、ECU20の再生手段によってSO_x吸蔵層6cからイオウ成分を脱離するために再生制御として追加燃料噴射制御を行なう場合にも、SO_x吸蔵層6cを高温とする必要がなくなり、約450℃程度の比較的低温の状態とすれば
50 足りるため、追加燃料噴射の燃料噴射量を少なくすることができるため、燃費を悪化させることがないという利点もある。

【0045】次に、第2実施形態にかかる排ガス浄化装置について、図3及び図4を参照しながら説明する。本実施形態にかかる排ガス浄化装置は、図3に示すように、第1実施形態のものに対し、イオウ吸蔵材(SO_xTrap)11が付加されている点
50 異なる。また、イオウ吸蔵材11から脱離したイオウ成分が排ガス浄化用触媒6'に再度吸蔵されてしまうのを確実に防止する必要

があるため、排ガス浄化用触媒6'のNO_x触媒6A'の構成及びECU20'の再生手段も上述の第1実施形態のものと異なる点がある。

【0046】ここで、イオウ吸蔵材11は、図3に示すように、排ガス浄化用触媒6の上流側の排気通路3内に設けられ、主に排ガス中のイオウ成分SO_xを吸蔵するものである。このイオウ吸蔵材11は、図4に示すように、例えばセラミックスからなるモノリス型担体11aに担持されたSO_x吸蔵層11bを備えて構成される。

【0047】SO_x吸蔵層11bは、例えばアルミナAl₂O₃からなる担体に、例えば白金Pt、ロジウムRh等の貴金属、及び、例えばセリウムCe、マグネシウムMg、バリウムBa、カリウムK等の電気陰性度の小さい金属を担持したものとして構成される。このように、イオウ吸蔵材11のSO_x吸蔵層11bを例えばセリウムCe、マグネシウムMg、バリウムBa、カリウムK等の電気陰性度の小さい金属によって構成するのは、SO_x吸蔵層11bにSO_xが吸蔵された場合に形成される硫酸塩の結合力を強くして、イオウ吸蔵材11の下流側に配設されたNO_x触媒6AにSO_xが流入するのを確実に防止できるようにするためである。

【0048】この場合、イオウ吸蔵材11のSO_x吸蔵層11bからSO_xを脱離するには、イオウ吸蔵材11の周辺を例えばセリウムCe、マグネシウムMgの場合で約650℃程度、バリウムBa、カリウムKの場合で約750℃以上の高温にする必要がある。なお、イオウ吸蔵材11のSO_x吸蔵層11bの吸蔵、脱離機能は、上述の第1実施形態におけるNO_x触媒6AのSO_x吸蔵層6bの吸蔵、脱離機能と同様であるため、ここではその説明を省略する。

【0049】次に、上述の第1実施形態のものと異なる点を有する排ガス浄化用触媒6'のNO_x触媒6A'の構成及びECU20'の再生手段について説明する。つまり、本実施形態にかかる排ガス浄化用触媒6'のNO_x触媒6A'は、図5に示すように、主にNO_xを吸蔵するNO_x吸蔵層(NO_xTrap層)6b'と、NO_x吸蔵層6b'上に被覆され、主にSO_xを吸蔵するSO_x吸蔵層(SO_xTrap層)6c'とを備えて構成される。

【0050】ここで、NO_x吸蔵層6b'は、上述の第1実施形態のものと同様に、例えばアルミナAl₂O₃からなる担体(第1多孔質担体)に、例えば白金Pt、パラジウムPdのうち少なくとも1種の貴金属、及び、例えばバリウムBaやカリウムK等のアルカリ金属、アルカリ土類金属(第1吸蔵材)を担持するものとして構成される。

【0051】SO_x吸蔵層6c'は、例えばアルミナAl₂O₃からなる担体(第2多孔質担体)上、例えば白金Pt、ロジウムRhのうち少なくとも1種の貴金属、

及び、イオウ吸蔵材11に担持される例えばセリウムCe、マグネシウムMg、バリウムBa、カリウムK等の金属よりも電気陰性度の大きい例えば銀Ag、亜鉛Zn、マンガンMn等の金属(第2吸蔵材)を担持するものとして構成される。

【0052】ここで、図6はイオウ吸蔵材として望ましい金属種(セリウムCe、マグネシウムMg、銀Ag、亜鉛Zn、マンガンMn)のSO_x吸蔵層の温度(ベッド温度)とSO_x脱離量との関係を示す図である。図6によれば、セリウムCe、マグネシウムMg等の金属は、SO_x吸蔵層6c'の温度が約650℃程度で最もSO_x脱離量が多くなることがわかる。これに対し、セリウムCe、マグネシウムMg等の金属よりも電気陰性度の大きい銀Ag、亜鉛Zn、マンガンMn等の金属は、SO_x吸蔵層6c'の温度が約450℃程度で最もSO_x脱離量が多くなることがわかる。すなわち、SO_x吸蔵層6c'を銀Ag、亜鉛Zn等の金属を担持するものとして構成する方が、セリウムCe、マグネシウムMg等の金属を担持するものとして構成するよりもSO_xが脱離し易いことが分かる。

【0053】このように、SO_x吸蔵層6c'をイオウ吸蔵材11に担持される例えばセリウムCe、マグネシウムMg、バリウムBa、カリウムK等の金属よりも電気陰性度の大きい例えば銀Ag、亜鉛Zn、マンガンMn等の金属を担持するものとして構成することによって、例えば450℃程度の比較的低温の状態、容易にSO_x吸蔵層6c'からSO_xを脱離できることになるのである。

【0054】このように、SO_x吸蔵層6c'を、例えば白金Pt、ロジウムRhのうち少なくとも1種の貴金属、及び、イオウ吸蔵材11に担持される例えばセリウムCe、マグネシウムMg、バリウムBa、カリウムK等の金属よりも電気陰性度の大きい例えば銀Ag、亜鉛Zn、マンガンMn等の金属を担持するものとして構成することにより、SO_x吸蔵層6c'からのSO_xの脱離を例えば450℃程度の比較的低温の状態で行なうことができ、NO_x触媒6Aの上流側に配設され、SO_xを脱離するのに例えばセリウムCe、マグネシウムMgの場合で約650℃程度、バリウムBa、カリウムKの場合で約750℃以上の高温とする必要があるイオウ吸蔵材11からはSO_xが脱離しないようにしながら、SO_x吸蔵層6c'からSO_xを確実に脱離させることができるようにしているのである。

【0055】また、本実施形態では、ECU20'には、上述の第1実施形態と同様に、イオウ吸蔵材11又はNO_x触媒6A'からNO_xやSO_xを脱離、還元すべく、触媒周辺を還元雰囲気(酸素濃度の低下した雰囲気)とするために、排気通路3内の排ガス空燃比がリッチになるように通常運転時における主燃料噴射とは別に例えば膨張行程の中期以降や排気行程に追加燃料噴射を

行なわせる機能(再生手段)が備えられている。

【0056】さらに、再生手段では、NO_x触媒6A'のSO_x吸蔵層6c'からSO_xを脱離、還元する場合には、イオウ吸蔵材11からSO_xを脱離、還元する場合に比して排ガス空燃比がリーン側になるように設定されている。このように、NO_x触媒6A'のSO_x吸蔵層6c'からSO_xを脱離、還元する場合には排ガス空燃比をリーン側とし、排ガス温度が上がらないようにして、触媒温度を比較的低温(例えば450℃程度)の状態とし、SO_xを脱離するのに高温(例えば650℃程度)の状態とする必要があるイオウ吸蔵材11からはSO_xが脱離しないようにしながら、SO_x吸蔵層6c'からSO_xを確実に脱離するようにしているのである。

【0057】なお、その他の構成については、上述の第1実施形態のものと同様であるため、ここではその説明を省略する。したがって、本実施形態にかかる排ガス浄化装置によれば、排ガス浄化用触媒6'をNO_x触媒6A'とSO_x吸蔵層6c'とを備えるものとして構成し、排ガス浄化用触媒6'の上流側の排気通路3内にイオウ吸蔵材11を設けているため、例えば燃料や潤滑油中にイオウ成分が多く含まれる地域であっても、NO_x触媒6A'のSO_x吸蔵層6c'やイオウ吸蔵材11によるSO_x吸蔵能力を超え、NO_x吸蔵層6b'にSO_xが吸蔵されてしまうのを確実に抑制でき、これにより、燃料や潤滑油中に含まれるイオウ成分によるS被毒を抑制するS被毒抑制効果を向上させることができ、NO_x触媒6A'の浄化効率の低下をより確実に抑制できるという利点がある。

【0058】また、排ガス浄化用触媒6'のNO_x触媒6A'がNO_x吸蔵層6b'とSO_x吸蔵層6c'との2層構造とされており、また、再生手段が、NO_x触媒6A'のSO_x吸蔵層6c'からSO_xを脱離、還元する場合には、イオウ吸蔵材11からSO_xを脱離、還元する場合に比して排ガス空燃比がリーン側になるように設定するため、イオウ吸蔵材11から脱離させたイオウ成分がイオウ吸蔵材11の下流側に設けられた排ガス浄化用触媒6'に再度吸蔵されてしまうのを確実に防止でき、これにより、排ガス浄化用触媒6'の浄化効率の低下を確実に抑制することができるという利点がある。

【0059】また、本排ガス浄化装置によれば、上述の第1実施形態と同様の効果も得られる。つまり、本排ガス浄化装置によれば、排ガス浄化用触媒6'のNO_x触媒6A'がNO_x吸蔵層6b'とSO_x吸蔵層6c'との2層構造としているため、燃料中のイオウ成分によるNO_x触媒6A'のS被毒を構造的に抑制することができ、これにより、NO_x触媒6A'の浄化効率の低下を確実に抑制できるという利点がある。

【0060】また、NO_x吸蔵層6b'を被覆するSO_x吸蔵層6c'の吸蔵材として電気陰性度の大きい吸蔵

材を使用し、SO_x 吸蔵層6c' にイオウ成分が吸蔵されて形成される硫酸塩の結合力を弱くしているため、SO_x 吸蔵層6c' に吸蔵されたイオウ成分を容易に脱離、還元することができるという利点もある。これにより、ECU20' の再生手段によって、SO_x 吸蔵層6c' からイオウ成分を脱離するために再生制御として追加燃料噴射制御を行なう場合にも追加燃料噴射の燃料噴射量を少なくすることができるため、燃費を悪化させることがないという利点もある。

【0061】なお、上述の各実施形態では、再生手段による再生制御として、NO_x 触媒6A、6A' の近傍を還元雰囲気（リッチ雰囲気）にするために追加燃料噴射を行なうようにしているが、再生手段による再生制御としてNO_x 触媒6A、6A' の近傍を還元雰囲気にする方法はこれに限られるものではなく、運転モードをリッチ側に切り替える（即ち、出力を得るための主燃料噴射をリッチにする）等の方法であっても良い。この場合、余分な出力増を回避するために点火時期をリタード制御するのが望ましい。

【0062】また、上述の各実施形態では、三元機能を持たないNO_x 触媒6A、6A' の下流に三元触媒6B、6B' を備えた構成としているが、NO_x 触媒6A、6A' に三元機能をもたせても良い。この場合、NO_x 触媒6A、6A' の三元機能を強く設定したときには特に三元触媒6B、6B' を別に設けなくても良い。また、上述の各実施形態では、筒内噴射型内燃機関として説明してきたが、これに限られるものではなく、希薄燃焼可能な内燃機関であればどのような形式の内燃機関であっても良い。

【0063】

【発明の効果】以上詳述したように、請求項1記載の本発明の排ガス浄化装置によれば、燃料や潤滑油中に含まれるイオウ成分によるNO_x 触媒の被毒を触媒自身の構成で抑制することができ、これにより、NO_x 触媒の浄

化効率の低下を確実に抑制できるという利点がある。

【0064】また、イオウ吸蔵層に吸蔵されたイオウ成分を容易に脱離、還元することができるという利点もある。請求項2記載の本発明の排ガス浄化装置によれば、イオウ吸蔵材から脱離したイオウ成分がイオウ吸蔵材の下流側に設けられた排ガス浄化用触媒に再度吸蔵してしまうのを確実に防止でき、これにより、長期にわたって排ガス浄化用触媒の浄化効率を維持することができるという利点がある。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態にかかる排ガス浄化装置の排ガス浄化用触媒を示す模式図であって、(a)はその斜視図であり、(b)はその部分断面図である。

【図2】本発明の第1実施形態にかかる排ガス浄化装置を備える内燃機関を示す模式図である。

【図3】本発明の第2実施形態にかかる排ガス浄化装置を備える内燃機関を示す模式図である。

【図4】本発明の第2実施形態にかかる排ガス浄化装置のイオウ吸蔵材を示す部分拡大図である。

20 【図5】本発明の第2実施形態にかかる排ガス浄化装置の排ガス浄化用触媒を示す部分拡大図である。

【図6】本発明の第2実施形態にかかる排ガス浄化装置におけるイオウ吸蔵材、イオウ吸蔵層の温度とイオウ成分脱離量との関係を示す図である。

【図7】一般的な付加的結合エネルギーに基づいたボーリングの電気陰性度を示す図である。

【符号の説明】

6、6' 排ガス浄化用触媒

6A、6A' NO_x 触媒

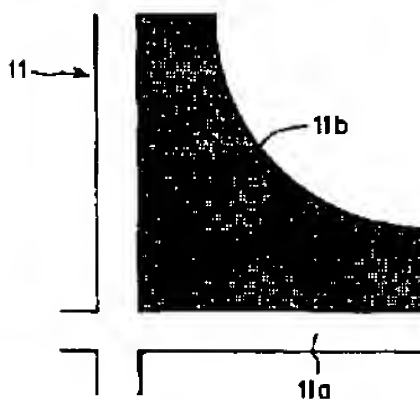
30 6b、6b' NO_x 吸蔵層

6c、6c' イオウ吸蔵層としてのSO_x 吸蔵層

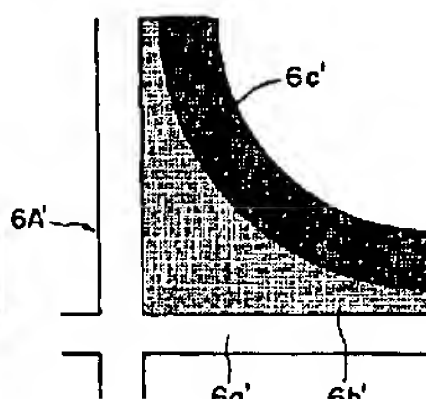
11 イオウ吸蔵材

20 ECU

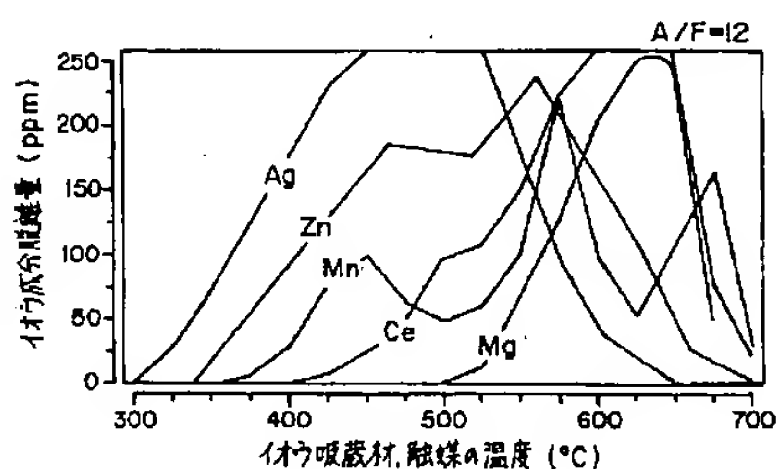
【図4】



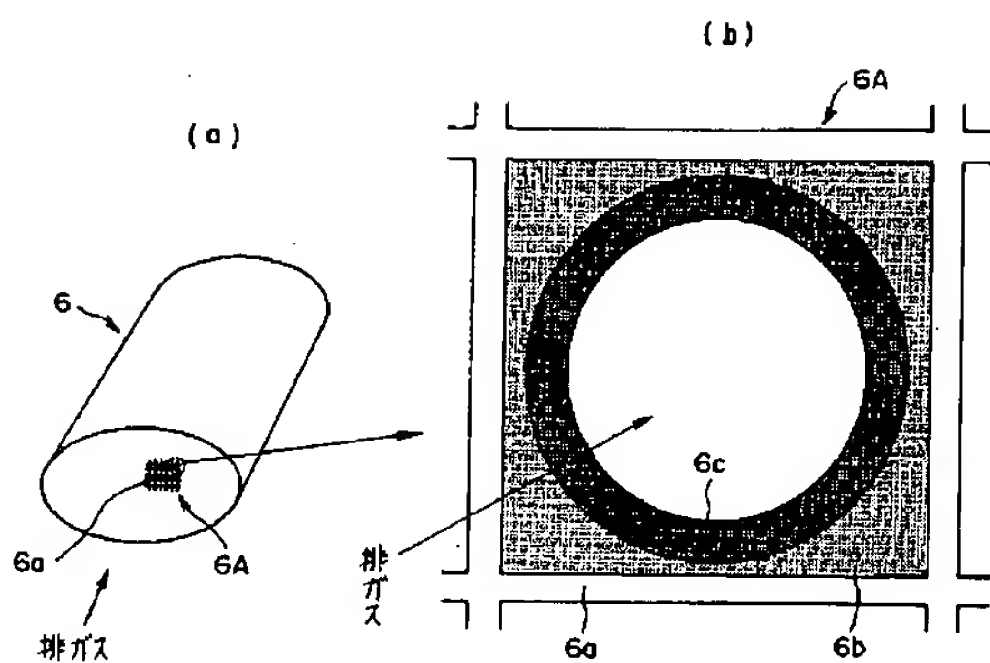
【図5】



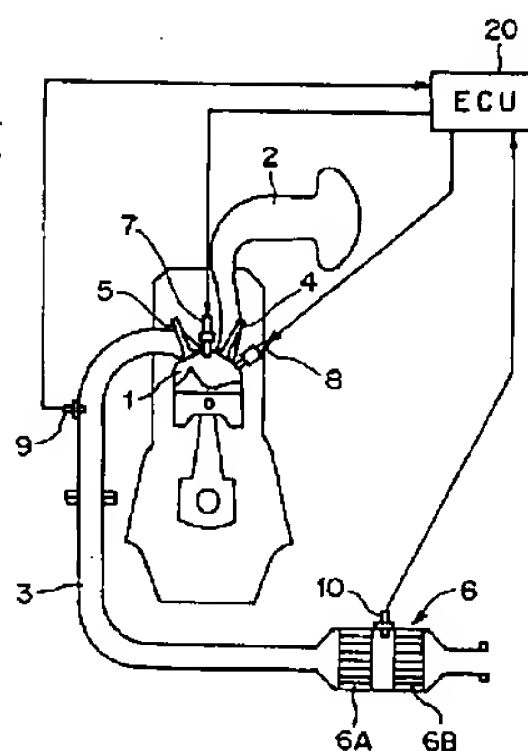
【図6】



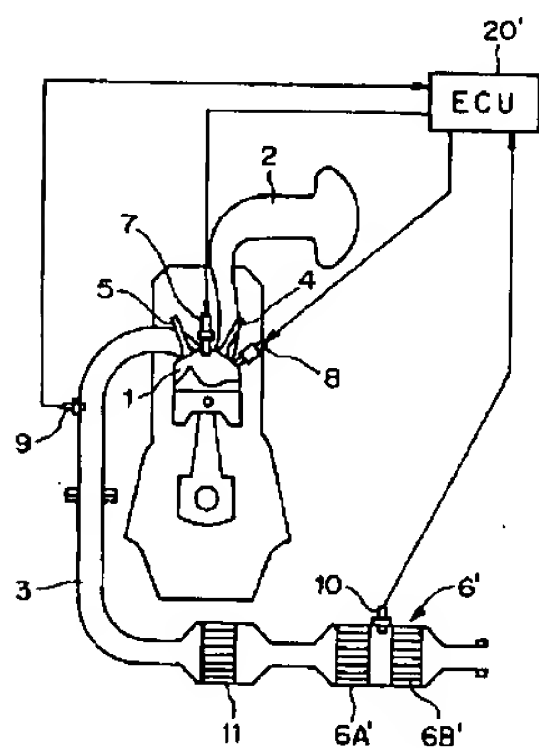
【図1】



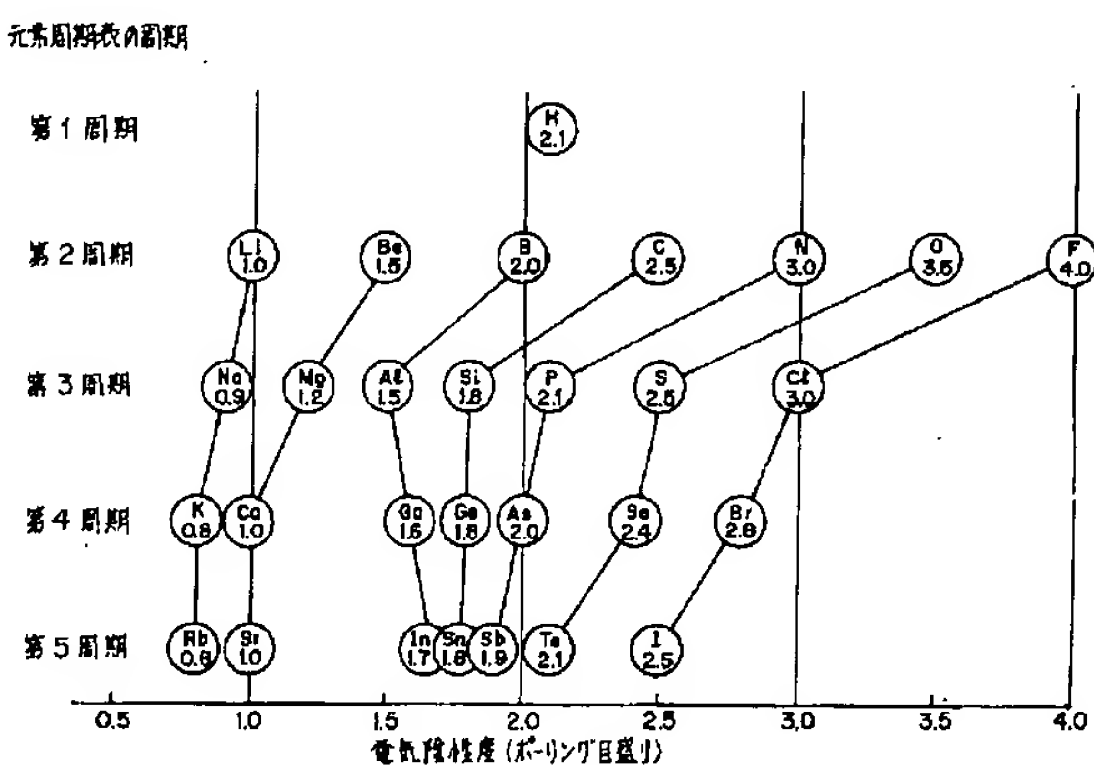
【図2】



【図3】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

)

F 01 N 3/24

F 01 N 3/28

3 0 1 P

3/28

3 0 1

F 02 D 41/04

3 0 5 A

F 02 D 41/04

3 0 5

B 01 D 53/36

1 0 2 C

1 0 2 H

(72) 発明者 岡田 公二郎

(72) 発明者 山田 尚人

東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内

(72)発明者 棚田 浩
東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AA17 AA18 AA24
AA28 AB03 AB05 AB06 AB08
AB09 BA11 BA14 BA15 BA19
BA39 CB02 CB03 DB10 DC01
EA00 EA01 EA03 EA33 EA34
3G301 PE01A PE03A
4D048 DA08 EA04